

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

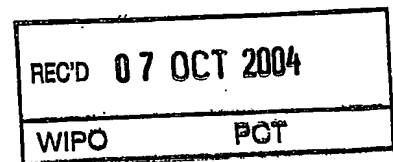
20.08.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 7 月 2 0 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 2 1 1 9 3 5
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 2 1 1 9 3 5]



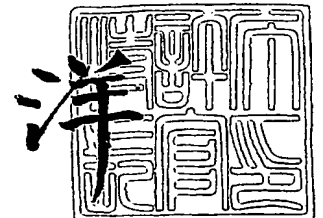
出 願 人 三井化学株式会社
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 9 月 2 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 P0003441
【提出日】 平成16年 7月20日
【あて先】 特許庁長官殿
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府高石市高砂 1-6 三井化学株式会社内
 【氏名】 松村 秀司
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府高石市高砂 1-6 三井化学株式会社内
 【氏名】 佐々木 芳雄
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府高石市高砂 1-6 三井化学株式会社内
 【氏名】 橋詰 聡
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府高石市高砂 1-6 三井化学株式会社内
 【氏名】 樋口 匡史
【特許出願人】
 【識別番号】 000005887
 【氏名又は名称】 三井化学株式会社
 【代表者】 中西 宏幸
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 005278
 【納付金額】 16,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲**【請求項 1】**

下記要件[1]と[2]を同時に満たすことを特徴とするプロピレン系重合体粒子。

[1] GPC分子量分布が4.0以下であること。

[2] DSCで測定した融点ピーク(T_m)が、135℃以上の高温側と125℃以下の低温側にそれぞれ1つ以上存在すること。

【請求項 2】

金属酸化物染色後の超薄切片の倍率4000倍の透過型電子顕微鏡(TEM)写真で、粒子径が3 μm以上の染色成分が観測されないことを特徴とする請求項1に記載のプロピレン系重合体粒子。

【請求項 3】

室温ノルマルデカンに可溶な部分が3.0 wt %以下であることを特徴とする請求項1または2に記載のプロピレン系重合体粒子

【請求項 4】

MFR (230℃、荷重2.16 kg) が15 g/10 min以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のプロピレン系重合体粒子

【請求項 5】

重合過程でプロピレン以外のオレフィンがコモノマーとして使用されることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のプロピレン系重合体粒子。

【請求項 6】

コモノマーとして用いられるオレフィンがエチレン、1-ブテン、1-ヘキセン、および4-メチルペンテン-1から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項5に記載のプロピレン系重合体粒子。

【請求項 7】

請求項1から6のいずれか1項に記載のプロピレン系重合体粒子から得られるヒートシール材。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 プロピレン系重合体粒子及びその成形体

【技術分野】

【0001】

本発明は、プロピレン重合体に関するものであり、とくにシーラント用途に好適に用いられるプロピレン系共重合体粒子に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリプロピレンは機械的強度、電気絶縁性が高く、食品衛生性、および光学特性に優れていることから、食品包装用、または産業用のシートもしくはフィルムなどに使用されている。

【0003】

ポリプロピレンは、融点が比較的高いため、シーラント用途に用いる場合は、低温領域におけるヒートシール性を向上させるため、一般にプロピレンにエチレンあるいは炭素数4～10の α -オレフィンと共重合させ、プロピレン・ α -オレフィン共重合体として用いられる。従来、ヒートシール用途として種々のポリマーが提案されているが、従来公知のヒートシール材料、例えば、高、低密度ポリエチレンは透明性に劣るという問題点があり、また、エチレン・酢酸ビニル共重合体または既存のエチレン・ α -オレフィン共重合体は、一般的に耐ブロッキング性に劣るという問題点がある。また、従来公知のプロピレン・ α -オレフィン共重合体からなる包装用フィルムは、高、低密度ポリエチレンからなるフィルムと比較して透明性には優れるが、低温におけるヒートシール性が十分でない。低温におけるヒートシール性は、共重合させる α -オレフィンの成分を増加させることにより良好になることが知られているが、一方、 α -オレフィン成分の増加は、耐ブロッキング性の低下につながる。このため、透明性、低温におけるヒートシール性、耐ブロッキング性に優れ、ヒートシール材として用いることができるようなプロピレン・ α -オレフィン共重合体の出現が望まれている。さらに、もうひとつの大きな問題点は、 α -オレフィン成分を増加させた場合のフィルム成形時にロールでの剥離性が悪化し、ロールマークが発生することである。そのため、低温ヒートシール可能でかつ、成形時のロール付着マークが少ない材料の出現が待たれている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明が解決しようとする課題は、透明性、低温におけるヒートシール性、耐ブロッキング性に優れ、また成形フィルム外観に優れたヒートシール材用のプロピレン・ α -オレフィン共重合体を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明のプロピレン系重合体粒子は、下記要件[1]と[2]を同時に満たす。

[1] GPC分子量分布が4.0以下であること。

[2] DSCで測定した融点ピーク(T_m)が、135℃以上の高温側と125℃以下の低温側にそれぞれ1つ以上存在すること。

【0006】

また、本発明のプロピレン系重合体粒子は、金属酸化物染色後の超薄切片の倍率4000倍の透過型電子顕微鏡(TEM)写真で、粒子径が3 μ m以上の染色成分が観測されない。

【0007】

さらに、本発明のプロピレン系重合体粒子は、室温ノルマルデカンに可溶な部分が3.0wt%以下である。

【0008】

また、シーラント用途に使用できるように、本発明のプロピレン系重合体粒子は、MF

R (230℃、荷重 2.16 kg) が 15 g / 10 min 以下である。

【0009】

本発明のプロピレン系重合体粒子は、低温でのシーラントを可能とするため、重合過程でプロピレン以外のオレフィンがモノマーとして使用される。その際に、モノマーとして用いられるオレフィンは、エチレン、1-ブテン、1-ヘキセン、および 4-メチルペンテン-1 から選ばれる少なくとも 1 種である。

【0010】

上記のような、本発明のプロピレン系重合体粒子から得られるヒートシール材は、透明性、低温におけるヒートシール性、耐ブロッキング性に優れ、さらに、成形時のロール付着マークが少ない。

【発明の効果】

【0011】

本発明のプロピレン系共重合体粒子は、透明性、低温におけるヒートシール性、耐ブロッキング性に優れ、さらに、成形時のロール付着マークが少ない、優れたヒートシール材として用いることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明のプロピレン系重合体粒子は、下記要件[1]と[2]を同時に満たす。

[1] GPC分子重量分布が 4.0 以下であること。

[2] DSCで測定した融点ピーク(T_m)が、135℃以上の高温側と125℃以下の低温側にそれぞれ1つ以上存在すること。

【0013】

また、本発明のプロピレン系重合体粒子は、金属酸化物染色後の超薄切片の倍率 4000 倍の透過型電子顕微鏡(TEM)写真で、粒子径が 3 μm 以上の染色成分が観測されない。

【0014】

さらに、本発明のプロピレン系重合体粒子は、室温ノルマルデカンに可溶な部分が 3.0 wt % 以下である。

【0015】

また、シーラント用途に使用できるように、本発明のプロピレン系重合体粒子は、MFR (230℃、荷重 2.16 kg) が 15 g / 10 min 以下である。

【0016】

本発明のプロピレン系重合体粒子は、低温でのシーラントを可能とするため、重合過程でプロピレン以外のオレフィンがモノマーとして使用される。その際に、モノマーとして用いられるオレフィンは、エチレン、1-ブテン、1-ヘキセン、および 4-メチルペンテン-1 から選ばれる少なくとも 1 種である。

【0017】

本発明のプロピレン系重合体粒子から得られるヒートシール材は、透明性、低温におけるヒートシール性、耐ブロッキング性に優れ、さらに、成形時のロール付着マークが少ない。

【0018】

以下、本発明について詳細に説明する。

【0019】

ープロピレン系重合体粒子ー

本発明のプロピレン系重合体粒子は、[1] GPC測定によって得られる重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比(M_w/M_n)から求められる分子量分布は、通常 4.0 以下、好ましくは、3.0 以下である。これは、超高分子量と超低分子量の重合体の存在量が少ないか又は存在しないことに起因する。

【0020】

また、本発明のプロピレン系重合体粒子は、[2] DSCで測定した融点ピーク(T_m)が、135℃以上の高温側と125℃以下の低温側にそれぞれ1つ以上存在する。

【0021】

高温側の T_m で成形時のロールの剥離性を向上し、ロールからの剥離位置のバラツキで生じるマークを低減することができる。高温側の T_m は135℃以上であり、好ましくは140℃以上である。低温側の T_m でヒートシール温度を低下させることが可能となり、最適なヒートシール材を得ることができる。

【0022】

低温側の T_m は125℃以下であり、好ましくは120℃以下、さらに好ましくは115℃以下である。

【0023】

また、本発明のプロピレン系重合体粒子は、金属酸化物染色後の超薄切片の倍率4,000倍の透過型電子顕微鏡(TEM)写真で、粒子径が3 μ m以上の染色成分が観測されないという特徴を有し、115℃以下の低融点においても、ランダムブロックPPは生成することはなく、非常にブロッキングの小さいシーラント材を得ることができる。

【0024】

さらに、本発明のプロピレン系重合体粒子の好ましい態様は、上記要件に加えて、室温ノルマルデカンに可溶な部分が、3.0wt%以下、好ましくは2.0wt%以下、特に好ましくは1.8wt%以下である。この指標もブロッキング特性に影響を及ぼし、本発明のプロピレン系重合体粒子は非常に良好なブロッキング特性を有する。

【0025】

また、シーラント用途に使用できるように、本発明のプロピレン系重合体粒子は、MFR(230℃、荷重2.16kg)が15g/10min以下である。好ましくは、10g/10min以下であり、特に好ましくは8g/10min以下である。

【0026】

本発明のプロピレン系重合体粒子は、低温でのシーラントを可能とするため、重合過程でプロピレン以外のオレフィンがモノマーとして使用される。使用するモノマー種に制限はないが、好ましくはエチレン、1-ブテン、1-ヘキセン、および4-メチルペンテン-1から選ばれる少なくとも1種が使用される。特に好ましくはエチレンが使用される。

【0027】

—重合触媒—

本発明のプロピレン系共重合体を構成する、プロピレンとエチレン等の α -オレフィンから得られる共重合体はいずれも、メタロセン触媒成分の存在下に前記モノマーを重合することによって得られる。本発明に係わる、メタロセン触媒は、

(A) 遷移金属化合物

(B) (B-1) 有機金属化合物、(B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および (B-3) 遷移金属化合物 (A) と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物、さらに必要に応じて、

(C) 粒子状担体

から構成されることが好ましい。

【0028】

以下、各成分について具体的に説明する。

(A) 遷移金属化合物

本発明で用いられる遷移金属化合物は、公知のオレフィン重合能を有する遷移金属化合物であれば特に制限は無いが、好ましくは周期律表4~6族の遷移金属化合物であり、例えば周期律表4~6族の遷移金属ハロゲン化物、遷移金属アルキル化物、遷移金属アルコキシ化物、非架橋性または架橋性メタロセン化合物などである。

【0029】

より好ましくは、周期律表4族の遷移金属ハロゲン化物、遷移金属アルキル化物、遷移

金属アルコキシ化物、非架橋性または架橋性メタロセン化合物などである。これら遷移金属化合物(A)の具体例としては、遷移金属ハロゲン化物、遷移金属アルキル化物、遷移金属アルコキシ化物が挙げられ、具体的には、四塩化チタン、ジメチルチタニウムジクロライド、テトラベンジルチタン、テトラベンジルジルコニウム、テトラブトキシチタンなどが挙げられる。

【0030】

好ましくはシクロペンタジエニル骨格を有する周期表第4族の遷移金属化合物である、非架橋性または架橋性メタロセン化合物であり、下記一般式(I)で表される化合物を例示することができる。

【0031】



式中、Mは周期表第4族から選ばれる1種の遷移金属原子を示し、好ましくはジルコニウム、チタン又はハフニウムである。

【0032】

xは、遷移金属の原子価であり、Lの個数を示す。Lは、遷移金属に配位する配位子又は基を示し、少なくとも1個のLは、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子であり、該シクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外のLは、炭素原子数が1~12の炭化水素基、アルコキシ基、アリーロキシ(aryloxy)基、トリアルキルシリル基、SO₃R(ただし、Rはハロゲンなどの置換基を有していてもよい炭素原子数が1~8の炭化水素基)、ハロゲン原子、及び水素原子からなる群より選ばれる1種の基又は原子である。

【0033】

シクロペンタジエニル骨格を有する配位子としては、例えばシクロペンタジエニル基、アルキル置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、アルキル置換インデニル基、4,5,6,7-テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基、アルキル置換フルオレニル基などを例示することができる。これらの基はハロゲン原子、トリアルキルシリル基などが置換していてもよい。

【0034】

特に好ましくは上記一般式[I]で表される化合物が、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を2個以上含む場合、そのうち2個のシクロペンタジエニル骨格を有する配位子同士は、アルキレン基、置換アルキレン基、シリレン基、置換シリレン基などを介して結合(架橋)されてる架橋性メタロセン化合物である。

【0035】

架橋性メタロセン化合物について具体的に述べるならば、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-エチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-n-プロピルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-n-ブチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-sec-ブチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-t-ブチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-n-ペンチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-n-ヘキシルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-シクロヘキシルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-メチルシクロヘキシルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-フェニルエチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-フェニルジクロルメチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-クロロメチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-トリメチルシリルメチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-

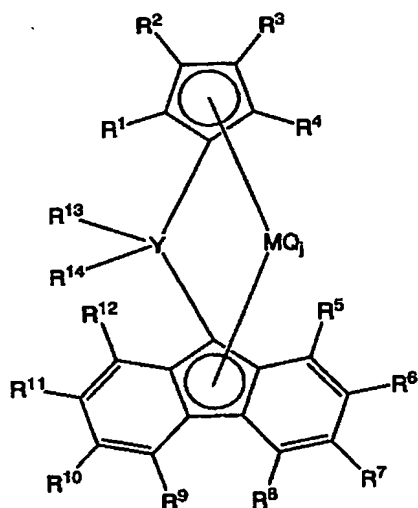
- (2,7-ジメチル-4-トリメチルシロキシメチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、
rac-ジエチルシリレン-ビス {1- (2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル) } ジルコニウム
ジクロリド、rac-ジ (i-プロピル) シリレン-ビス {1- (2,7-ジメチル-4-i-プロピルイン
デニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジ (n-ブチル) シリレン-ビス {1- (2,7-ジ
メチル-4-i-プロピルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジ (シクロヘキシル
) シリレン-ビス {1- (2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル) } ジルコニウムジクロリ
ド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1- (2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル) }
ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1- (2,7-ジメチル-4-t-ブ
チルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1- (2,7-
ジメチル-4-t-ブチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-
ビス {1- (2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジ
フェニルシリレン-ビス {1- (2,7-ジメチル-4-エチルインデニル) } ジルコニウムジクロ
リド、rac-ジ (p-トリル) シリレン-ビス {1- (2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)
} ジルコニウムジクロリド、rac-ジ (p-クロロフェニル) シリレン-ビス {1- (2,7-ジメ
チル-4-i-プロピルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス
{1- (2-メチル-4-i-プロピル-7-エチルインデニル) } ジルコニウムジブロミド、rac-ジ
メチルシリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-エチルインデニル) } ジルコニウムジク
ロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-n-プロピルインデニル)
} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-i-ブ
ロピルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,3,7-
トリメチル-4-n-ブチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-
ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-sec-ブチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、ra
c-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-t-ブチルインデニル) } ジルコニウ
ムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-n-ペンチルインデ
ニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-
4-n-ヘキシルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-
(2,3,7-トリメチル-4-シクロヘキシルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジ
メチルシリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-メチルシクロヘキシルインデニル) } ジ
ルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-トリメチ
ルシリルメチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-
(2,3,7-トリメチル-4-トリメチルシロキシメチルインデニル) } ジルコニウムジクロリ
ド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-フェニルエチルインデニル)
} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-フェ
ニルジクロルメチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビ
ス {1- (2,3,7-トリメチル-4-クロルメチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-
ジエチルシリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-i-プロピルインデニル) } ジルコニ
ウムジクロリド、rac-ジ (i-プロピル) シリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-i-プロ
ピルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジ (n-ブチル) シリレン-ビス {1- (2
,3,7-トリメチル-4-i-プロピルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジ (シクロ
ヘキシル) シリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-i-プロピルインデニル) } ジルコニ
ウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-i-プロピ
ルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1- (2,3
,7-トリメチル-4-t-ブチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリ
レン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-t-ブチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、
rac-ジフェニルシリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-i-プロピルインデニル) } ジル
コニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-エチルイ
ンデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジ (p-トリル) シリレン-ビス {1- (2,3,7-
トリメチル-4-i-プロピルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジ (p-クロロフ
ェニル) シリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-i-プロピルインデニル) } ジルコニウ
ムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-i-プロピル-7-メチルイン

デニル) } ジルコニウムジメチル、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-i-プロピル-7-メチルインデニル) } ジルコニウムメチルクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-i-プロピル-7-メチルインデニル) } ジルコニウム-ビス (メタンスルホナト)、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-i-プロピル-7-メチルインデニル) } ジルコニウム-ビス (p-フェニルスルフィナト)、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-3-メチル-4-i-プロピル-7-メチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4,6-ジ-i-プロピルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4-i-プロピル-7-メチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-フェニル-4-i-プロピル-7-メチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-i-プロピル-7-メチルインデニル) } チタニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-i-プロピル-7-メチルインデニル) } ハフニウムジクロリドなどが挙げられる。

さらに一般式 [II] で表される架橋性メタロセン化合物も好適に用いられる。

【0036】

【化1】



... [II]

【0037】

一般式 [II] において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} は水素、炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれ、それぞれ同一でも異なってもよい。このような炭化水素基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、アリル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デカニル基などの直鎖状炭化水素基；イソプロピル基、tert-ブチル基、アミル基、3-メチルペンチル基、1,1-ジエチルプロピル基、1,1-ジメチルブチル基、1-メチル-1-プロピルブチル基、1,1-プロピルブチル基、1,1-ジメチル-2-メチルプロピル基、1-メチル-1-イソプロピル-2-メチルプロピル基などの分岐状炭化水素基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基などの環状飽和炭化水素基；フェニル基、トリル基、ナフチル基、ビフェニル基、フェナントリル基、アントラセニル基などの環状不飽和炭化水素基；ベンジル基、クミル基、1,1-ジフェニルエチル基、トリフェニルメチル基などの環状不飽和炭化水素基の置換した飽和炭化水素基；メトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基、フリル基、N-メチルアミノ基、N,N-ジメチルアミノ基、N-フェニルアミノ基、ピリル基、チエニル基などのヘテロ原子含有炭化水素基等を挙げることができる。ケイ素含有基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチルフェニルシリル基、ジフェニルメチルシリル基、トリフェニルシリル基などを挙げることができる。また、 R^5 から R^{12} の隣接した置換基は互いに結合して

環を形成してもよい。このような置換フルオレニル基としては、ベンゾフルオレニル基、ジベンゾフルオレニル基、オクタヒドロジベンゾフルオレニル基、オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル基、オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル基などを挙げることができる。

【0038】

前記一般式 [II] において、シクロペンタジエニル環に置換する R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は水素、または炭素数1~20の炭化水素基であることが好ましい。炭素数1~20の炭化水素基としては、前述の炭化水素基を例示することができる。さらに好ましくは R^3 が炭素数1~20の炭化水素基である。

【0039】

前記一般式 [II] において、フルオレン環に置換する R^5 から R^{12} は炭素数1~20の炭化水素基であることが好ましい。炭素数1~20の炭化水素基としては、前述の炭化水素基を例示することができる。 R^5 から R^{12} の隣接した置換基は互いに結合して環を形成してもよい。

【0040】

前記一般式 [II] において、シクロペンタジエニル環とフルオレニル環を架橋するYは第14族元素であることが好ましく、より好ましくは炭素、ケイ素、ゲルマニウムでありさらに好ましくは炭素原子である。このYに置換する R^{13} 、 R^{14} は炭素数1~20の炭化水素基が好ましい。これらは相互に同一でも異なってもよく、互いに結合して環を形成してもよい。炭素数1~20の炭化水素基としては、前述の炭化水素基を例示することができる。さらに好ましくは R^{14} は炭素数6~20のアリール(aryl)基である。アリール基としては、前述の環状不飽和炭化水素基、環状不飽和炭化水素基の置換した飽和炭化水素基、ヘテロ原子含有環状不飽和炭化水素基を挙げることができる。また、 R^{13} 、 R^{14} はそれぞれ同一でも異なってもよく、互いに結合して環を形成してもよい。このような置換基としては、フルオレニリデン基、10-ヒドロアントラセニリデン基、ジベンゾシクロヘプタジエニリデン基などが好ましい。

【0041】

前記一般式 [I] において、Mは好ましくは第4族遷移金属であり、さらに好ましくはTi、Zr、Hf等が挙げられる。また、Qはハロゲン、炭化水素基、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子から同一または異なる組合せで選ばれる。jは1~4の整数であり、jが2以上の時は、Qは互いに同一でも異なってもよい。ハロゲンの具体例としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素であり、炭化水素基の具体例としては前述と同様のものなどが挙げられる。アニオン配位子の具体例としては、メトキシ、tert-ブトキシ、フェノキシなどのアルコキシ基、アセテート、ベンゾエートなどのカルボキシレート基、メシレート、トシレートなどのスルホネート基等が挙げられる。孤立電子対で配位可能な中性配位子の具体例としては、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルメチルホスフィンなどの有機リン化合物、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン、1,2-ジメトキシエタンなどのエーテル類等が挙げられる。Qは少なくとも1つがハロゲンまたはアルキル基であることが好ましい。

【0042】

具体的に述べるならば、ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-tert-ブチルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-tert-ブチルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-tert-ブチルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-n-ブチルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-n-ブチル

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

チル、ジメチルメチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジ
ルコニウムジメチル、ジメチルメチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒ
ドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジメチル、ジメチルメチレン(シクロペンタジエ
ニル)(ベンゾフルオレニル)ジルコニウムジメチル、ジメチルメチレン(シクロペンタジエ
ニル)(ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジメチル、ジメチルメチレン(シクロペンタジ
エニル)(オクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジメチル、ジメチルメチレン(
シクロペンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル)ジルコ
ニウムジメチル、ジメチルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオ
レニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジter
t-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン(シクロペンタジエ
ニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメ
チルメチレン(シクロペンタジエニル)(ベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ
メチルメチレン(シクロペンタジエニル)(ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド
、ジメチルメチレン(シクロペンタジエニル)(オクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコ
ニウムジクロリド、ジメチルメチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルテトラヒド
ロジシクロペンタフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(シクロペン
タジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリ
レン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリ
ド、ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフル
オレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(ベンゾフ
ルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(ジベン
ゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(オ
クタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(シクロペ
ンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル)ジルコニウムジ
クロリド、ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル
)ジルコニウムジメチル、ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチ
ルフルオレニル)ジルコニウムジメチル、ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(オク
タメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジメチル、ジメチルシリレン(
シクロペンタジエニル)(ベンゾフルオレニル)ジルコニウムジメチル、ジメチルシリレン(
シクロペンタジエニル)(ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジメチル、ジメチルシリレ
ン(シクロペンタジエニル)(オクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジメチル、
ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフ
ルオレニル)ジルコニウムジメチル、シクロペンチリデン(シクロペンタジエニル)(2,7-
ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン(シクロペン
タジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、アダマンチリ
デン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリ
ド、モノフェニルモノメチルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフル
オレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジt
ert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(シクロペンタ
ジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル
)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジ
クロリド、ジエチルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル
)ジルコニウムジクロリド、シクロペンチリデン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-
ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン(シクロペンタジエニ
ル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、アダマンチリデン(シ
クロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、モノ
フェニルモノメチルメチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル
)ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブ
チルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル
) (3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレ

出証特 2 0 0 4 - 3 0 8 5 9 8 2

出証特 2 0 0 4 - 3 0 8 5 9 8 2

[illegible]

出証特 2 0 0 4 - 3 0 8 5 9 8 2

クロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジメチル、ジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル) (2, 7-ジtert-ブチルフルオレニル) チタニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル) (3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) チタニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) チタニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ハフニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル) (2, 7-ジtert-ブチルフルオレニル) ハフニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル) (3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ハフニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ハフニウムジクロリド等が挙げられるが、本発明で用いられる遷移金属化合物は上記例示化合物に何ら限定されるものではない。

【0043】

上記した(A)遷移金属化合物の中では、イソプロピリデン (3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン (3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル) (3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル) (2, 7-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル) (3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリドが好ましく用いられる。

【0044】

次に、本発明に係わる重合用触媒において、(A) 前記一般式[I]で表わされる第4族遷移金属化合物とともに用いられる、(B-1) 有機金属化合物、(B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および(B-3) 遷移金属化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物については、本出願人による特開平11-315109号公報中に開示された化合物を制限無く使用することができる。

【0045】

(B-1) 有機金属化合物としては、有機アルミニウム化合物が好ましく、1種単独または2種以上を組み合わせて用いられる。(B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物としては、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムから調製されたアルミノキサンが好ましく、トリメチルアルミニウムまたはトリイソブチルアルミニウムから調製された有機アルミニウムオキシ化合物が特に好ましい。このような有機アルミニウムオキシ化合物は、1種単独または2種以上を組み合わせて用いられる。(B-3) 遷移金属化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物としては、特開平1-501950号公報、特開平1-502036号公報、特開平3-179005号公報、特開平3-179006号公報、特開平3-207703号公報、特開平3-207704号公報、US5321106号などに記載されたルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物およびカルボラン化合物や、さらにはヘテロポリ化合物およびイソポリ化合物を制限無く使用することができる。

【0046】

本発明で用いられる(C)担体としては、本出願人による特開平11-315109号公報中に開示された化合物を制限無く使用することができる。また本発明に係わる重合においては、必要に応じて前記公報に開示されている特定の有機化合物成分(D)を含むこともできる。

【0047】

重合の際には、各成分の使用法、添加順序は任意に選ばれるが、以下のような方法が例示される。

[1] 成分 (A) を単独で重合器に添加する方法。

[2] 成分 (A) をおよび成分 (B) を任意の順序で重合器に添加する方法。

[3] 成分 (A) を担体 (C) に担持した触媒成分、成分 (B) を任意の順序で重合器に添加する方法。

[4] 成分 (B) を担体 (C) に担持した触媒成分、成分 (A) を任意の順序で重合器に添加する方法。

[5] 成分 (A) と成分 (B) とを担体 (C) に担持した触媒成分を重合器に添加する方法。

【0048】

上記[2]～[5]の各方法においては、各触媒成分の少なくとも2つ以上は予め接触されていてもよい。成分 (B) が担持されている上記[4]、[5]の各方法においては、必要に応じて担持されていない成分 (B) を、任意の順序で添加してもよい。この場合成分 (B) は、同一でも異なってもよい。また、上記の成分 (C) に成分 (A) が担持された固体触媒成分、成分 (C) に成分 (A) および成分 (B) が担持された固体触媒成分は、オレフィンが予備重合されていてもよく、予備重合された固体触媒成分上に、さらに、触媒成分が担持されていてもよい。

【0049】

—重合方法—

本発明のオレフィン系重合体粒子は、上記のようなオレフィン重合用触媒の存在下に、オレフィンを重合または共重合することにより得ることができる。

【0050】

上記のようなオレフィン重合用触媒を用いて、オレフィンの重合を行うに際して、成分 (A) は、反応容積1リットル当り、通常 10^{-8} ～ 10^{-2} モル、好ましくは 10^{-7} ～ 10^{-3} モルになるような量で用いられる。成分 (B-1) は、成分 (B-1) と成分 (A) 中の全遷移金属原子 (M) とのモル比 $[(B-1)/M]$ が通常0.01～5,000、好ましくは0.05～2,000となるような量で用いられる。成分 (B-2) は、成分 (B-2) 中のアルミニウム原子と成分 (A) 中の全遷移金属 (M) とのモル比 $[(B-2)/M]$ が、通常10～5,000、好ましくは20～2,000となるような量で用いられる。成分 (B-3) は、成分 (B-3) と成分 (A) 中の遷移金属原子 (M) とのモル比 $[(B-3)/M]$ が、通常1～10、好ましくは1～5となるような量で用いられる。

【0051】

成分 (D) を用いる場合は、成分 (B) が成分 (B-1) の場合には、モル比 $[(D)/(B-1)]$ が通常0.01～10、好ましくは0.1～5となるような量で、成分 (B) が成分 (B-2) の場合には、モル比 $[(D)/(B-2)]$ が通常0.01～2、好ましくは0.005～1となるような量で、成分 (B) が成分 (B-3) の場合は、モル比 $[(D)/(B-3)]$ が通常0.01～10、好ましくは0.1～5となるような量で用いられる。

【0052】

また、このようなオレフィン重合用触媒を用いたオレフィンの重合温度は、通常-50～+200℃、好ましくは0～170℃の範囲である。重合圧力は、通常常圧～10MPaゲージ圧、好ましくは常圧～5MPaゲージ圧の条件下であり、重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。得られるオレフィン系重合体の分子量は、重合系に水素を存在させるか、または重合温度を変化させることによっても調節することができる。さらに、使用する成分 (B) の量により調節することもできる。水素を添加する場合、その量はオレフィン1kgあたり0.001～100NL程度が適当である。

【0053】

次に、本発明のプロピレン系共重合体粒子を得るための重合反応に供給されるオレフィンについて詳細に説明する。本発明のプロピレン系重合体粒子は、次の三つの工程（工程[P-1]、工程[P-2]、工程[P-3a]及び工程[P-3b]）を順次実施し、工程[P-2]、工程[P-3a]

、工程[P-3b]では、好ましくは二つ以上の重合器を直列に連結した重合装置を用いることによって得られる。

【0054】

工程[P-1]は、前重合にてエチレン重合体[P₁]を製造する工程である。

【0055】

工程[P-2]は、前記前重合体[P₁]の存在下でプロピレン重合体[P₂]を低温で製造する予重合工程である。

【0056】

工程[P-3a]は、プロピレンでのホモ重合を実施する本重合工程aである。

工程[P-3b]は、プロピレンと、エチレンおよび炭素数4以上の α -オレフィンから選ばれる一種以上のオレフィンを(共)重合して(共)重合体、すなわち本発明のプロピレン系重合体粒子を製造する本重合工程bである。

【0057】

以下、各工程について詳細に説明する。

本発明では、上記の触媒を用いてプロピレン系重合体粒子を製造するに際して、予めエチレンによる前重合(=工程[P-1])を行う。この前重合において、エチレン単独使用の代わりに、プロピレンおよび α -オレフィンを用いた場合や、エチレンとプロピレン等の α -オレフィンとの混合オレフィンを用いる場合では、前重合体の触媒性状が悪くなるため好ましくない。工程[P-1]における重合量は通常1~50g/g-cat、好ましくは、1~20g/g-cat、さらに好ましくは、1~10g/g-catである。前重合工程(=工程[P-1])は、不活性炭化水素媒体にエチレンおよび上記触媒成分を加え、温和な条件下で行うことが好ましい。

【0058】

工程[P-2]は、前記工程[P-1]で得られた前重合体[P₁]の存在下で、プロピレンを重合して予重合体[P₂]を製造する工程である。具体的には、前重合体[P₁]をプロピレン、水素とアルキルアルミ存在化で、温和な条件で重合する。比較的低温で3 Mpa以下の重合圧力での重合が望ましい。炭素数4以上の α -オレフィンの共重合も可能であり、炭素数4以上の α -オレフィンとしては、炭素原子数が4~20、好ましくは4~10の直鎖状または分岐状の α -オレフィン、例えば1-ブテン、2-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセなどが挙げられる。また、炭素原子数が4~30、好ましくは4~20の環状オレフィン、例えばシクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、2-メチル1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン；極性モノマー、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、ビスクロ(2,2,1)-5-ヘプテン-2,3-ジカルボン酸無水物などの α 、 β -不飽和カルボン酸、およびこれらのナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩、亜鉛塩、マグネシウム塩、カルシウム塩などの金属塩；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸tert-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチルなどの α 、 β -不飽和カルボン酸エステル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、トリフルオロ酢酸ビニルなどのビニルエステル類；アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、イタコン酸モノグリシジルエステルなどの不飽和グリシジルなどを挙げることができる。また、ビニルシクロヘキサン、ジエンまたはポリエンなどの芳香族ビニル化合物、例えばスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、o,p-ジメチルスチレン、o-エチルスチレン、m-エチルスチレン、p-エチルスチレンなどのモノもしくはポリアルキルスチレン；メトキシスチレン、エトキシスチレン、ビニル安息香酸、ビニル安息香酸メチル、ビニルベンジルアセテート、ヒドロキシスチレン、o-クロロスチレン、p-ク

ロロスチレン、ジビニルベンゼンなどの官能基含有スチレン誘導体；および3-フェニルプロピレン、4-フェニルプロピレン、 α -メチルスチレンなどを反応系に共存させて重合を進めることもできる。この時のDSCで測定した融点は130℃以上である。また、重合体の分子量は極限粘度 $[\eta]$ で0.5から3(g/dl)である。重合体量は50から20,000g/gである。

【0059】

工程[P-3a]ではプロピレンのホモ重合が実施される。MFRは製品MFRに近くなるように15g/10min以下が採用される。1槽あるいは、多槽重合も可能である。

【0060】

工程[P-3b]で用いられる、炭素数4以上の α -オレフィンとしては、炭素原子数が4~20、好ましくは4~10の直鎖状または分岐状の α -オレフィン、例えば1-ブテン、2-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセなどが挙げられる。また、炭素原子数が4~30、好ましくは4~20の環状オレフィン、例えばシクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、2-メチル1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン；極性モノマー、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、ビシクロ(2,2,1)-5-ヘプテン-2,3-ジカルボン酸無水物などの α , β -不飽和カルボン酸、およびこれらのナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩、亜鉛塩、マグネシウム塩、カルシウム塩などの金属塩；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸tert-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチルなどの α , β -不飽和カルボン酸エステル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、トリフルオロ酢酸ビニルなどのビニルエステル類；アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、イタコン酸モノグリシジルエステルなどの不飽和グリシジルなどを挙げることができる。また、ビニルシクロヘキサン、ジエンまたはポリエンなどの芳香族ビニル化合物、例えばスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、o,p-ジメチルスチレン、o-エチルスチレン、m-エチルスチレン、p-エチルスチレンなどのモノもしくはポリアルキルスチレン；メトキシスチレン、エトキシスチレン、ビニル安息香酸、ビニル安息香酸メチル、ビニルベンジルアセテート、ヒドロキシスチレン、o-クロロスチレン、p-クロロスチレン、ジビニルベンゼンなどの官能基含有スチレン誘導体；および3-フェニルプロピレン、4-フェニルプロピレン、 α -メチルスチレンなどを反応系に共存させて重合を進めることもできる。

【0061】

上記例では、工程[P-3a]において重合温度0~100℃、重合圧力常圧~5MPaゲージ圧で、プロピレンホモポリマーを製造し、工程[P-3b]において重合温度0~100℃、重合圧力常圧~5MPaゲージ圧で、プロピレン-エチレン共重合体を得る。工程[P-3a]と工程[P-3b]の重合量の比率は任意である。好ましくは、工程[P-3a]は30~70wt%、工程[P-3b]は70~30wt%であり、特に好ましくは、工程[P-3a]は40~60wt%、工程[P-3b]は60~40wt%である。なお、各工程は二つ以上の複数の重合段から構成されていてもよい。工程[P-3b]の複数の重合段でプロピレンとエチレンまたは α -オレフィン組成比率の異なるものを製造しても良い。また、それぞれの重合段に使用するエチレンまたは α -オレフィンは、同一の種類または、異種の物を使用しても良い。

【0062】

次に本発明を実施例に基づき詳細に説明するが、本発明はかかる実施例に限定されるものではない。実施例における物性の測定方法は次の通りである。

【0063】

1) 室温ノルマルデカン [nC₁₀] 可溶部量

最終生成物（すなわち、本発明のプロピレン系重合体）のサンプル5gにノルマルデカン200mlを加え、145℃で30分間加熱溶解した。約3時間かけて、20℃まで冷却させ、30分間放置した。その後、析出物をろ別した。ろ液を約3倍量のアセトン中入れ、ノルマルデカン中に溶解していた成分を析出させた。析出物とアセトンをろ別し、析出物を乾燥した。なお、ろ液側を濃縮乾固しても残渣は認められなかった。ノルマルデカン可溶部量は、以下の式によって求めた。

$$\text{ノルマルデカン可溶部量 (wt\%)} = [\text{析出物重量} / \text{サンプル重量}] \times 100$$

【0064】

2) M_w/M_n測定〔重量平均分子量 (M_w)、数平均分子量 (M_n)〕

ウォーターズ社製GPC-150C Plusを用い以下の様にして測定した。分離カラムは、TSK gel GMH6-HT及びTSK gel GMH6-HTLであり、カラムサイズはそれぞれ内径7.5mm、長さ600mmであり、カラム温度は140℃とし、移動相にはo-ジクロロベンゼン（和光純薬工業）および酸化防止剤としてBHT（和光純薬工業）0.025重量%を用い、1.0ml/分で移動させ、試料濃度は0.1重量%とし、試料注入量は500マイクロリットルとし、検出器として示差屈折計を用いた。標準ポリスチレンは、分子量がM_w<1000およびM_w>4×10⁶については東ソー社製を用い、1000≤M_w≤4×10⁶についてはプレッシャーケミカル社製を用いた。

【0065】

3) 融点 (T_m)

パーキンエルマー社DSC-7を用いて、試料7mgを10℃/minで233℃まで昇温し、233℃で10分保持後、5℃/minで60℃まで冷却し、10℃/minで昇温する際の吸熱曲線より求めた。

【0066】

4) メルトフローレート (MFR)

ASTM D-1238の方法により230℃、荷重2.16kgで測定した。

【0067】

5) 透過型電子顕微鏡 (TEM) 写真

観察装置 : (株) 日立製作所 H-7100FA

加速電圧 : 100kV

切片作製装置 : ライカ (株) 製 ウルトラミクロトーム

ナイフ : DIATOME社製 DIATOME ULTRA DRY

試料を樹脂包離埋し、トリミングして、ダイヤモンドナイフ装着のウルトラミクロトームで面出し、金属酸化物による染色を実施し、超薄切片を作製後、TEM観察を実施し、7,000倍で撮影を実施した。

【0068】

6) ヘイズ (Haze)

ASTM D-1003に準拠して測定した。

【0069】

7) ヒートシール強度

ヒートシーラー（ヒートシールバー5mm×300mm）を用い、フィルムを接着（シール圧力2kg/cm²、シール時間1秒、シール温度130℃）させた。15mm幅の試験片を作成し、引張試験で300mm/minで剥離または破断させたときの強度を測定した。

【0070】

8) パウダー性状

重合中にパウダーをサンプリングして、目視で確認し、判断した。

【実施例1】

【0071】

1) 固体触媒担体の製造

1 L 枝付フラスコに SiO_2 (洞海化学社製) 300 g をサンプリングし、トルエン 800 mL を入れ、スラリー化した。次に 5 L 4 口フラスコへ移液をし、トルエン 260 mL を加えた。メチルアルミノキサン (以下、MAO) - トルエン溶液 (アルベマール社製 10 wt % 溶液) を 2830 mL 導入した。室温のままで、30 分間攪拌した。1 時間で 110 °C に昇温し、4 時間反応を行った。反応終了後、室温まで冷却した。冷却後、上澄みトルエンを抜き出し、フレッシュなトルエンで置換し、置換率が 95 % になるまで、置換を行った。

【0072】

2) 固体触媒の製造 (担体への金属触媒成分の担持)

グローブボックス内にて、5 L 4 口フラスコにイソプロピル (3-*t*-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリドを 2.0 g 秤取った。フラスコを外へ出し、トルエン 0.46 リットルと 1) で調製した MAO/ SiO_2 /トルエンスラリー 1.4 リットルを窒素下に加え、30 分間攪拌し担持を行った。得られたイソプロピル (3-*t*-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド/MAO/ SiO_2 /トルエンスラリーはノルマルヘプタンにて 99 % 置換を行い、最終的なスラリー量を 4.5 リットルとした。この操作は、室温で行った。

【0073】

3) 前重合触媒の製造 (工程 [P-1])

前記の 2) で調製した固体触媒成分 220 g、トリエチルアルミニウム 202 mL、ヘプタン 110 L を内容量 200 L の攪拌機付きオートクレーブに挿入し、内温 15 ~ 20 °C に保ちエチレンを 3080 g 挿入し、180 分間攪拌しながら反応させた。重合終了後、固体成分を沈降させ、上澄み液の除去およびヘプタンによる洗浄を 2 回行った。得られた予備重合触媒を精製ヘプタンに再懸濁して、固体触媒成分濃度で 2 g/L となるよう、ヘプタンにより調整を行った。この予備重合触媒は固体触媒成分 1 g 当りポリエチレンを 10 g 含んでいた。

【0074】

4) 予重合 (工程 [P-2])

内容量 58 L の管状重合器にプロピレンを 28 kg/時間、水素を 3 NL/時間、触媒スラリーを固体触媒成分として 4.4 g/時間、トリエチルアルミニウム 2.4 mL/時間を連続的に供給し、気相の存在しない満液の状態にて重合した。管状反応器の温度は 30 °C であり、圧力は 2.8 MPa/G であった。

【0075】

5) 本重合 a (工程 [P-3a])

得られたスラリーは内容量 1000 L の攪拌器付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを 65 kg/時間、水素を 10 NL/時間で供給した。重合温度 66 °C、圧力 2.6 MPa/G で重合を行った。

【0076】

6) 本重合 b (工程 [P-3b])

更に、得られたスラリーは内容量 500 L の攪拌器付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを 16 kg/時間、水素を 7 NL/時間、エチレンを 1.5 kg/時間で供給した。重合温度 60 °C、圧力 2.5 MPa/G で重合を行った。

【0077】

7) ペレット化

得られたポリプロピレン樹脂 100 重量部に対して、酸化防止剤として 3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシトルエンを 0.1 重量部、酸化防止剤としてテトラキス [メチレン-3 (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタンを 0.2 重量部、ステアリン酸カルシウムを 0.01 重量部、核剤として、NA-21 (旭電化社製) 0.3 重量部を配合し、単軸押出機を用いて、樹脂温度 230 °C で溶融混練

してポリプロピレン樹脂のペレット化を行った。造粒機は(株)ジーエムエンジニアリング製GMZ50-32(L/D=32、単軸)を使用した。

【0078】

8) フィルム成形

ポリプロピレン樹脂のペレットを65mm ϕ 押出機で250℃で熔融し、Tダイから押し出し、厚さ30 μ mのフィルムを得た。

フィルム成形条件の詳細は下記の通りである。

成形装置: 東芝機械(株)製 SE-65

成形温度: ダイス温度=250℃

ダイスリップ幅: 600mm

チルロール温度: 15℃

引取速度: 30m/min

チルロール径: 300mm

【0079】

[比較例1]

重合方法を以下の様に変えた以外は、実施例1と同様の方法で行った。本重合aを省略して予重合(工程[P-2])から本重合b(工程[P-3b])に移行した。

【0080】

1) 予重合

内容量58Lの管状重合器にプロピレンを28kg/時間、水素を3NL/時間、触媒スラリーを固体触媒成分として4.4g/時間、トリエチルアルミニウム2.4mL/時間を連続的に供給し、気相の存在しない満液の状態にて重合した。管状反応器の温度は30℃であり、圧力は2.7MPa/Gであった。

【0081】

2) 本重合b(工程[P-3b])

得られたスラリーは内容量1000Lの攪拌器付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを69kg/時間、水素を10NL/時間、エチレンを1.8kg/時間で供給した。重合温度60℃、圧力2.6MPa/Gで重合を行った。

【0082】

更に、得られたスラリーは内容量500Lの攪拌器付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを10kg/時間、水素を7NL/時間、エチレンを0.6kg/時間で供給した。重合温度59℃、圧力2.5MPa/Gで重合を行った。

【0083】

[比較例2]

1) 固体状チタン触媒成分の調製

無水塩化マグネシウム952g、デカン4420mlおよび2-エチルヘキシルアルコール3906gを、130℃で2時間加熱して均一溶液とした。この溶液中に無水フタル酸213gを添加し、130℃にてさらに1時間攪拌混合を行って無水フタル酸を溶解させた。

【0084】

このようにして得られた均一溶液を23℃まで冷却した後、この均一溶液の750mlを、-20℃に保持された四塩化チタン2000ml中に1時間にわたって滴下した。滴下後、得られた混合液の温度を4時間かけて110℃に昇温し、110℃に達したところでフタル酸ジイソブチル(DIBP)52.2gを添加し、これより2時間攪拌しながら同温度に保持した。次いで熱時濾過にて固体部を採取し、この固体部を2750mlの四塩化チタンに再懸濁させた後、再び110℃で2時間加熱した。

【0085】

加熱終了後、再び熱濾過にて固体部を採取し、110℃のデカンおよびヘキサンを用いて、洗浄液中にチタン化合物が検出されなくなるまで洗浄した。

【0086】

上記の様に調製された固体状チタン触媒成分はヘキサンスラリーとして保存されるが、このうち一部を乾燥して触媒組成を調べた。固体状チタン触媒成分は、チタンを3重量%、塩素を58重量%、マグネシウムを18重量%およびDIBPを21重量%の量で含有していた。

【0087】

2) 前重合触媒の調製(工程[P-1])

10Lの攪拌機付きオートクレーブ中に、窒素雰囲気下、精製ヘプタン7L、トルエチルアルミニウム68mL、および上記で得られた固体状チタン触媒成分を170g装入した後、プロピレンを260g導入し、温度5℃以下に保ちながら、1時間反応させた。

【0088】

重合終了後、反応器内を窒素で置換し、上澄液の除去および精製ヘプタンによる洗浄を3回行った。得られた予備重合触媒を精製ヘプタンに再懸濁して触媒供給槽に移し、固体状チタン触媒成分濃度で1g/Lとなるよう、精製ヘプタンにより調整を行った。この予備重合触媒は固体状チタン触媒成分1g当りポリプロピレンを10g含んでいた。

【0089】

3) 本重合b(工程[P-3b])

内容積500リットルの攪拌機付き重合槽1に液化プロピレンを300Lを装入し、この液位を保ちながら、液化プロピレン137kg/時間、予備重合触媒1.9g/時間、トリエチルアルミニウム5.0mL/時間、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン7.1mL/時間、エチレン2.8kg/時間を連続的に供給し、温度65℃で重合した。また水素は重合槽1の気相部の濃度を4.0mol%に保つように連続的に供給した。

実施例1と同様の方法で、ペレット化し、フィルムを作成した。

【0090】

【表1】

			実施例1	比較例1	比較例2
GPC分子量分布			2	2	3.9
融点ピーク	ホモ1	(°C)	149		
	ホモ2	(°C)	141		
	ランダム1	(°C)	110	113	135
MFR		(g/10min)	7	7	7
ホモ重合量		(wt%)	49	3	0
ランダム重合量		(wt%)	51	97	100
パウダー性状			○良好	○良好	○良好
TEM写真染色成分有無(≥3μm)			無し	無し	有り
nC ₁₀ 可溶部量		(wt%)	1.8	1.5	10
Haze		(%)	10	9	27
ヒートシール強度		(N/mm)	11.2	12	5
ロールマーク有無			○無し	×多発	△僅か

【産業上の利用可能性】

【0091】

本発明のプロピレン系重合体粒子は、透明性、低温におけるヒートシール性、耐ブロッキング製に優れ、ヒートシール材として用いると優れた性能を発現する。

【図面の簡単な説明】

【0092】

【図1】実施例1で得られたプロピレン系重合体粒子の透過型電子顕微鏡(TEM)

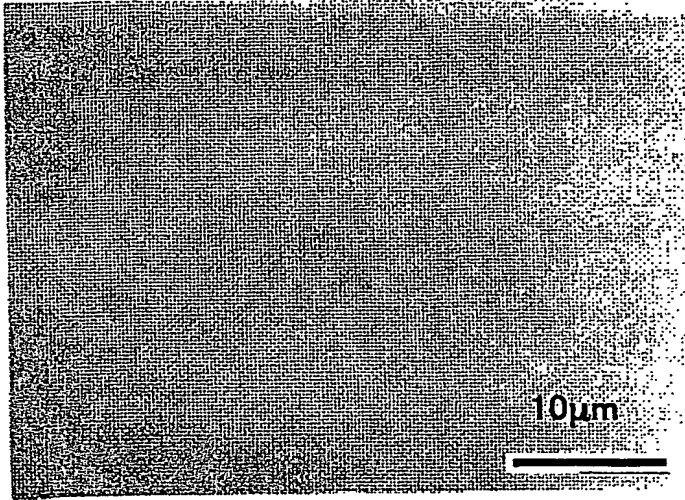
写真である。(3 μ m以上の染色成分が観測されない。)

【図2】比較例2で得られたプロピレン系重合体粒子の透過型電子顕微鏡 (TEM) 写真である。(3 μ m以上の染色成分が観測される。)

【図3】実施例1で得られたプロピレン系重合体粒子の、DSCで測定した融点ピーク (T_m) を示すチャートである。

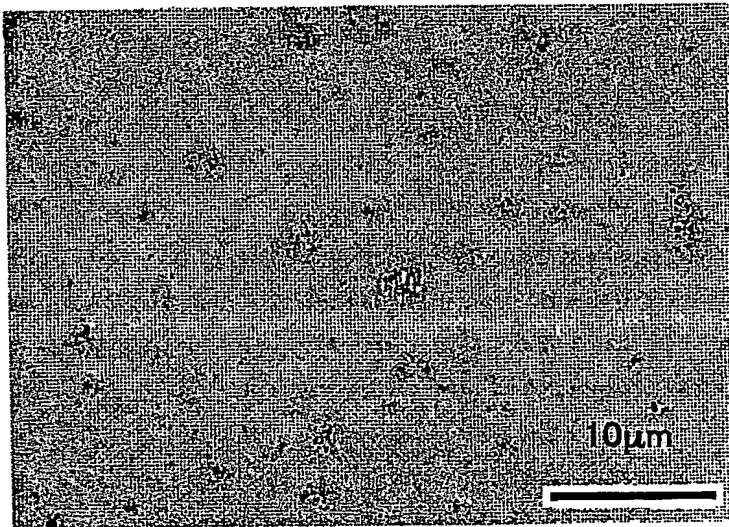
【書類名】 図面

【図 1】



実施例 1 で得られた樹脂の内部
TEM写真

【図 2】

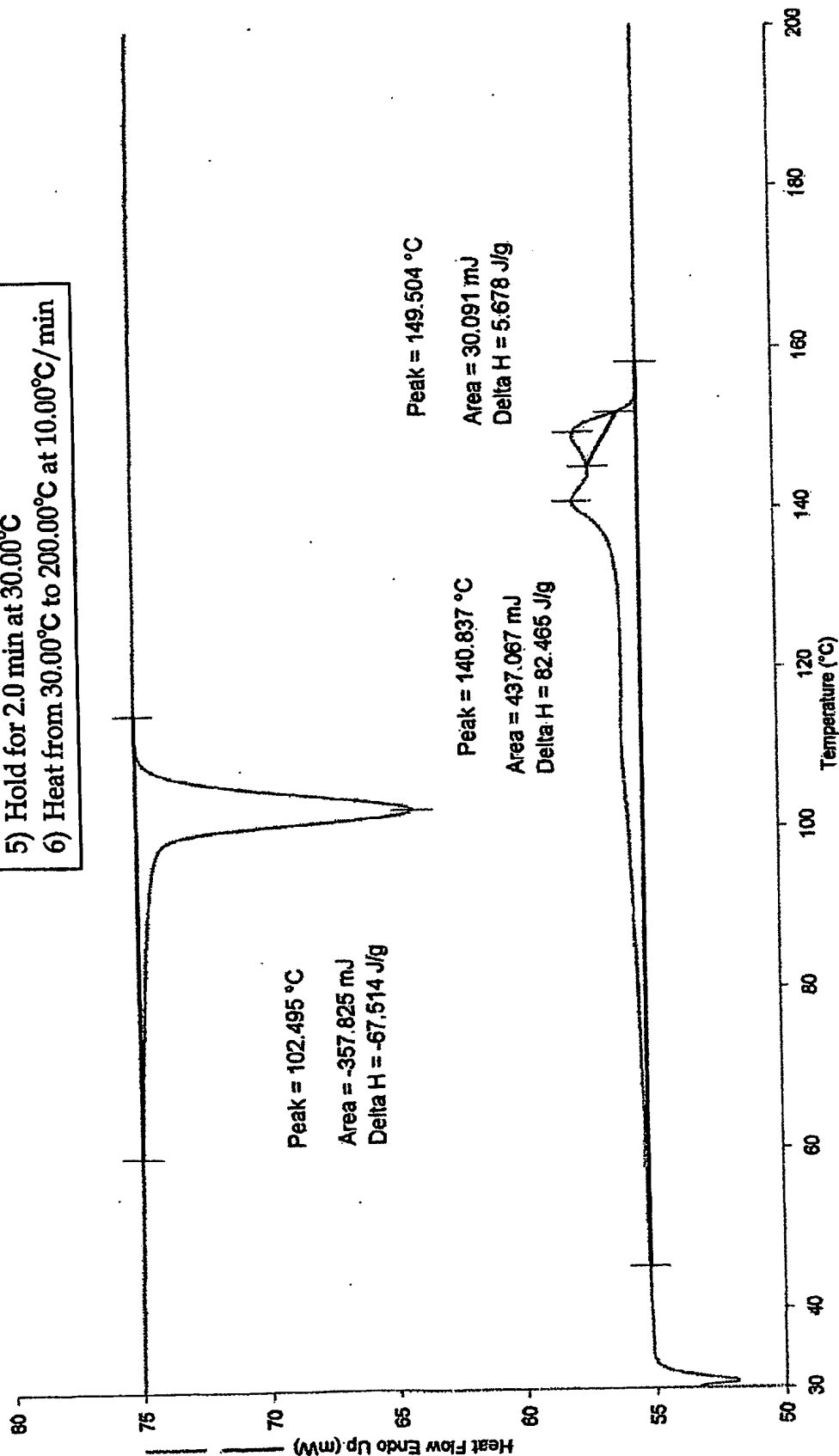


比較例 2 で得られた樹脂の内部
TEM写真

【図 3】

実施例1で得られた 重合体のTmピーク

- 1) Heat from 30.00°C to 240.00°C at 30.00°C/min
- 2) Hold for 0.5 min at 30.00°C
- 3) Hold for 10.0min at 240.00°C
- 4) Cool from 240.00°C to 30.00°C at 10.00°C/min
- 5) Hold for 2.0 min at 30.00°C
- 6) Heat from 30.00°C to 200.00°C at 10.00°C/min



【書類名】要約書

【要約】

【課題】透明性、低温におけるヒートシール性、耐ブロッキング製に優れ、ヒートシール材として用いることができるようなプロピレン系重合体粒子を提供すること。

【解決手段】下記要件[1]と[2]を同時に満たすプロピレン系重合体粒子。

[1] GPC分子量分布が4.0以下であること。[2] DSCで測定した融点ピーク(T_m)が、135℃以上の高温側と125℃以下の低温側にそれぞれ1つ以上存在すること。

また、本発明のプロピレン系重合体粒子は、金属酸化物染色後の超薄切片の倍率4000倍の透過型電子顕微鏡(TEM)写真で、粒子径が3 μm 以上の染色成分が観測されないことや、室温ノルマルデカンに可溶な部分が3.0 wt %以下であるという特徴をもつ。

【選択図】なし

特願 2 0 0 4 - 2 1 1 9 3 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 8 8 7]

1. 変更年月日

2 0 0 3 年 1 1 月 4 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区東新橋一丁目 5 番 2 号

氏 名

三井化学株式会社